

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 27 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550021

研究課題名（和文） カーボンナノチューブの成長機構の解明とカイラル制御

研究課題名（英文） CHIRALITY CONTROL OF CARBON NANOTUBES AND THEIR GROWTH MECHANISM

研究代表者

阿知波 洋次（ACHIBA YOHJI）

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20002173

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブの成長過程を研究し、ナノチューブを特徴付けるカイラリティ制御法を開発した。成長過程の解明は、主にレーザー蒸発法を用いて行われ、ナノチューブ生成に必要な、金属触媒、成長温度について詳細な研究を進めることにより、カイラリティの異なったナノチューブはそれぞれ固有の反応速度に伴う成長温度特性をもっており、最適な金属触媒のもとで単一カイラリティチューブの作成が可能になった。

研究成果の概要（英文）：We have developed the method for producing a single-walled carbon nanotube with a single chirality. For this purpose, we have carried out systematically laser vaporization experiments by which the temperature and metal catalyst dependences of chirality distributions of single-walled carbon nanotubes have been clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ナノチューブ・カイラル制御・カイラリティ・成長機構・成長モデル

1. 研究開始当初の背景

孤立分散した単層カーボンナノチューブ（SWNT）を対象とした最近の分光学的研究成果は、カーボンナノチューブが1次元物質特有の電子物性を有しており、この性質を生かしたナノエレクトロニクスの可能性を十分に示唆するものである。とりわけ、カイラル指数が選別された SWNT の光学特性は、一次元物質特有の量子効果を明確に表している。こうした研究の新展開の中で、基本的でありながら、その解決の糸口さえも明確ではない問題として、カーボンナノチューブのカイラ

ル制御があげられる。言うまでもなくカーボンナノチューブを電子材料として展開する際、最も重要な要素は、ナノチューブの電子物性がカイラル指数に応じて、大きく変化する点にある。したがって、必然的にナノチューブのカイラル制御はナノチューブの電子材料への応用展開において必要不可欠な問題となる。本申請課題では、レーザー蒸発法で得られた知見を足がかりに、さらにカーボンナノチューブ成長過程の全シナリオ解明を進め、カイラル制御の完全解明を目指す。

2. 研究の目的

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は飯島らによる発見以来、その構造、機械的特性、電子的磁気的特性など、さまざまな研究がなされてきている。これまで報告されている SWNT に関する各種の物性は、SWNT がこれまでの物質系とは異なり、ナノサイズであると同時にグラフェンシートを円筒状に巻いた構造に由来する、1 次元物質系の特性をきわめて強く反映した結果を示している。とりわけ SWNT がその低次元性をもっともユニークに、しかも明確に示す物性は、光学特性や電子物性に見る事ができる。例えば、通常の 3 次元結晶系に比べ、きわめて大きな励起子安定化があげられ、共鳴ラマン分光法および 2 次元蛍光マッピング法によって示された孤立状態の SWNT の光学特性は、理論的に予想される電子状態の低次元性に由来する諸性質を見事に示してきている。

このように、最近の分光学的実験事実や理論的予測は、もし単一カイラルな SWNT を制御しながら作製できれば、きわめて有用な電子材料を実現することが可能であることを明確に示している。しかしながら、これまで示されてきている光学特性は、きわめて多数の異なるカイラル指数を持つナノチューブ試料を孤立分散化した後、波長可変レーザー光を用いて、その共鳴効果により単一カイラル指数の SWNT を選択的に励起して得られるか、きわめて希薄な試料密度を有するカーボンナノチューブを作成し、光励起視野に孤立した 1 本の SWNT だけを測定対象として取り込み、共鳴励起効果により分光学的知見を得ているのが、現状である。実際の試料中には、きわめて多種類のカイラル指数をもつ SWNT が混在しており、こうした試料から単一カイラル指数の SWNT を分離、精製することは、きわめて困難な状況にある。

このような最近の研究状況を背景にして、とりわけカーボンナノチューブのカイラル制御は解決すべき緊急の課題になっており、また、同時にカイラル制御の関連する諸問題の解決には、未だ不明のままであるカーボンナノチューブ成長機構の解明が必要不可欠の課題である。カーボンナノチューブの成長機構解明はより広範に広がっている炭素ナノ構造生成解明への道となり、その学術的価値はきわめて高い。

3. 研究の方法

本研究計画では全般的戦略として、小さな直径をもつカーボンナノチューブを種々の実験条件下で作成し、その成長過程を明らかにするとともに、カーボンナノチューブのカイラル制御を目指した。これは小さな直径のカーボンナノチューブは、原理的にカイラル指数の種類が限られており、カイラル制御が容易であるとの予測や、可視光領域のギャップエネルギーをもち、興味深い電子特性が期

待されるからである。本研究では、以下の方法を用いた。

(1) レーザー蒸発法を用いて、(6, 5)カイラル指数をもつ単層カーボンナノチューブの選択的作成の精密化に取り組み、単一カイラルチューブの高収率化を目指し、成長機構を明らかにしようとした。

(2) レーザー蒸発法の実験パラメーターを最適化し、0.6-0.4nm の直径をもつ単層カーボンナノチューブを作成し、特定のカーボンナノチューブの単一カイラル制御を試みた。

(3) アルコール CVD 法を用いて、0.7nm 以下の直径分布をもつカーボンナノチューブ作成に取り組み、直径分布をきわめて狭くした試料作成を行った。レーザー蒸発法で成功した (6, 5)チューブの高濃縮化を実現するとともに、(5, 4)チューブ、(4, 3)チューブの単一カイラル化に取り組み、その電子物性を明らかにしようとした。

(4) 小さな直径をもつカーボンナノチューブの光物性について、共鳴ラマン分光および発光分光の方法を用いた。また、特に小さな直径のカーボンナノチューブで予測されている σ 軌道の関与や、 $E_{11}-E_{22}$ 間の極端に狭いエネルギーギャップから生じる特異的な電子状態や共鳴ラマン散乱現象を解明しようとした。

レーザー蒸発法ではナノチューブ生成の種である高温炭素蒸気集団がマイクロ秒オーダーでパルス状に発生するため、SWNT 生成時における反応場の状態をきわめて多様な条件に設定することが可能となる。多様な条件のうち、とりわけミリ秒オーダーにおける生成場温度の制御、排気速度の違いや雰囲気ガス圧力による秒オーダーの生成場温度の制御、SWNT を含む炭素すすの付着位置による分オーダーの生成場温度、等はいずれもカーボンナノチューブ生成の各段階における重要な温度のパラメーターである。このうち、ミリ秒オーダーにおける生成場の温度の制御は、電気炉温度の設定とともに、結果として生成するカーボンナノチューブの直径分布やカイラル分布に大きな影響を与える。これは、レーザー蒸発法ではレーザーアブレーションで生成した炭素蒸気集団がアブレーション表面から垂直方向へ放出される際、大きな初期運動エネルギーをもつものに対して、雰囲気ガスとの衝突により拡散が抑えられると同時に、初期運動エネルギーを失うため、通常ミリ秒オーダーで減速し、停止した後、飛行方向が反転する。その間、約 30-50mm 移動する。この初期移動現象に電気炉内の温度勾配を適切に利用すると、数百マイクロからミリ秒オーダーの生成場温度の制御が可能となる。

4. 研究成果

この後説明するカーボンナノチューブの

成長制御シナリオを要約すれば、カイラリティ制御の手法として①キャップサイズの制御、②カイラリティごとのエッジ構造に着目したチューブ成長時における制御、の2段階の制御を考慮すれば良い。このうち、①のキャップ構造の制御は、ナノチューブ制御をより完全なものにするのに必要な重要な制御法であると同時に、フラーレンの構造制御をも可能にする大きな道筋であるが、現在までに、完成までには至っていない。一方、過程②を重視した制御法では、①の制御が不完全でも、チューブの成長速度がカイラリティごとに大きく違っていれば、特定カイラリティチューブの作成が可能である。そこで、本研究では、種々の条件の下でナノチューブを作成し、そのカイラリティ分布を分光的手法により明らかにした。

カーボンナノチューブのカイラリティ分布の大小を議論する時、次の2点について十分な注意が必要となる。ナノチューブのエッジ構造には armchair、zigzag の構造の異なったダングリングボンドがある。ダングリングボンドの数は、当然チューブ径に比例してその数が増大する。したがって、チューブ径の大小は反応サイト数の大小に直接関係することになる。ダイングリングボンドの数が多いうのが成長速度が大きいのか、またはその逆なのか。つまり、チューブ径が大きいほど成長速度は速いのか、遅いのかである。第2点目はダングリングボンド数が一定の場合（正確にはカイラルインデックスの n と m の和が等しい場合）、armchair、zigzag またその組み合わせ、どのタイプのダングリング構造が成長速度において一番有利なのか、あるいは差異は無いのか、である。ここでは成長速度という言葉で表しているが、実際の化学反応の議論では本来、反応速度定数でエッジ構造の反応性を議論するのが適切であるが、現時点ではチューブ成長の現場はとても反応速度定数で議論できる土俵にはなっていない。そこで、ここではチューブ生成量 (PQ) \propto 成長速度 (GR) \propto 速度定数 (kG) \times {供給炭素濃度 (C)} とし半定量的に用いることとした。

これまでナノチューブ生成速度の定量的議論がほとんどなされてこなかったことには他にも理由がある。現時点でナノチューブの生成量を定量化できる手法は、吸収スペクトル強度か、発光収率のカイラリティ依存性に多少目をつぶれば発光スペクトル強度を用いた定量法があるが、吸収、発光強度を用いる時には次の点を留意する必要がある。ナノチューブの吸収、発光強度はナノチューブの単なる本数で決められるものでなく、その長さも重要な要素となる。つまり、短いナノチューブが数多く存在するのと、非常に長いチューブが少数あるのとで観測される強度

は変わらないのである。したがって、ここではこうした状況から、正確さにはある程度目をつむりつつ、時に応じて供給炭素濃度 (C)、速度定数 (kG)、反応障壁 (EA)、反応温度 (T) の意味を明確にしつつ用いながら、できるだけ成長シナリオの全体像を描くようにした。

ここでは典型的なカーボンナノチューブ作成に用いられる Ni 触媒上で成長するナノチューブ成長のカイラリティ分布について説明する。ナノチューブ成長においては、金属触媒ナノ粒子の共存が必要不可欠である。本研究におけるナノチューブ成長機構では、ナノチューブ成長シナリオでその役割はきわめて重要であることは充分認識しつつ、あえて過少評価して進める。ここで取り上げる触媒の役割は、 C_2 をはじめとするチューブ成長の材料となる炭素供給の場であり、有力な反応サイトであるダングリングボンドを“生かしつつ”、安定化させる場としてのみ捉えることにする。

実験はレーザーアブレーション法を用いて、電気炉温度を 700°C — 1200°C まで変化させ、それぞれの試料から一定量すすを採取し、界面活性剤で水溶液中に分散させた試料の吸収スペクトル、発光スペクトルの測定からナノチューブ生成量を定量化した。生成するナノチューブのカイラリティ依存性は吸収、発光ともに観測可能な半導体型のナノチューブについて解析した。カイラリティ分布の表示は横軸を単純なチューブ径にしたり、カイラル角度と直径の2次元表示にしたり、とさまざまであるが、ここでは、エッジ構造を構成するダングリングボンド数を一つのファミリーとして、プロットした。まず、 $(n+m) =$ 一定のグループごとに測定されたファミリーごとのチューブの、発光、吸収強度分布をまとめると以下のようなになる。①チューブ径分布は電気炉温度に大きく依存し、電気炉温度ごとにその分布が大きく変化する。②電気炉温度が低温であるほど、直径の小さなチューブ生成が優位である。③チューブ生成の絶対量は電気炉温度が 1050°C のとき、 $(n+m) = 15$ ファミリーで最大となる。これは、直径 1nm 程度のチューブであり、フラーレンのサイズで換算すれば、球形を仮定して、 C_{100} 程度のフラーレンの生成に匹敵する。このように、すべての $(n+m)$ ファミリーのナノチューブの生成量に成長温度効果が強く観測される事実は、チューブ成長反応のどこかに、1ヶ所とは限らないものの、サイズに依存した E_A 反応障壁を持つ過程が存在することを強く示唆する。ただし、絶対量のプロットだけではチューブ固有の成長速度に加えて、キャップの数や成長の材料となる炭素の拡散速度 ($\{C\}$ に比例する) が強く反映され、プロット中の生成量において反応障壁の効果が隠されている可能性がある。そこで、それぞれ

の反応温度で生成するチューブの全量を 1 として $(n+m)$ ファミリー強度のプロットをやり直してみると、チューブ径と反応障壁の大きさがより鮮明になる。そこでは、直径の大きなナノチューブは、 E_a が大きく、低温ではその成長が阻害されるが、高温ではきわめて優位になることを示している。こうしたサイズ効果や温度効果の結果は、反応速度定数 k_c が基本的には $k_c = A \exp(-E_a/T)$ のアレニウスの式で説明できることを強く示唆する。つまり、カーボンナノチューブのサイズ選択は反応温度の制御によりある程度可能であることを示している。

ついで、さらに微細な構造である各ファミリー内におけるカイラリティ分布について検討した。(7,5)チューブから(12,4)チューブまで、すべての半導体チューブの生成量について、その相対量を解析すると次のことが明らかになった。カイラリティ分布は $(n+m)$ グループごとにある程度の規則性をもって変化する。つまり、同一の $(n+m)$ グループ内における生成量は、エッジ構造に armchair 構造をより多くもつナノチューブが大きく、zigzag 構造が増えるのにしたがって減少する。結果として $(n+m)$ のグループごとに鋸歯状の強度分布を与える。さらに、同一の $(n+m)$ グループ内における温度効果をみるとグループ内における armchair \rightarrow zigzag の強度分布は、低温であるほどその差は大きくなる、等である。このような実験結果はチューブのサイズ分布制御と同様にチューブのカイラリティ制御にはサイズに応じて出来るだけ低温でナノチューブを作成すれば良いというカイラリティ制御の指標を与え、成長機構の観点からこれらの結果をみれば、エッジ構造が zigzag に近いほど、 E_a が高いことを強く示唆した。しかし、今一度、チューブ生成量の絶対値でみると、低温になるほどチューブ生成量は急激に減少してしまう。これでは、極微量の単一カイラリティチューブの作成しか、叶わないことになってしまう。

ナノチューブのカイラリティ制御には温度変化が有効であることは既に述べた。しかし、例示した Ni をはじめ Rh, Ru, Ir, 等の単体金属触媒によるナノチューブ生成においてはサイズ、カイラリティ選択性に限界があり、もっともカイラリティ選択性のある Ni の場合においても、単一カイラリティチューブ作成までの選択性は得られていない。もっと選択性の切れ味のよい触媒系はないのだろうか。そこで、本研究では、触媒科学ではしばしば用いられる 2 種類の触媒を混合し、新しい触媒機能の発現を期待して 2 元金属触媒系を探索した。その際の指針としては、①反応障壁のカイラリティ依存性を大きくする、②より高温でカイラリティ依存性を大きくし、触媒表面の炭素の拡散速度を大きくし、

低温下におけるチューブ生成絶対量の低下を避ける、等を考慮し、Ni 触媒に Pd を添加して、その効果を調べた。Pd 添加量を Ni、1 に対して Pd、0.17、0.5 と増やし、ナノチューブのカイラリティ分布を測定するとサイズ、カイラリティ分布ともに生成するナノチューブに劇的が起ることが明らかになった。つまり、Pd の添加量に従って、サイズ分布が直径の小さなチューブ分布へシフトするばかりでなく、各 $(n+m)$ ファミリー内のカイラリティ分布も大いに変化するのである。Pd の添加は Ni 単体触媒に比べ、各サイズ、カイラリティごとの反応障壁をさらに押し上げ、結果として、半導体チューブとしては最も armchair 構造に近い、 $n - m = 1$ か 2 のカイラリティである “near armchair” チューブの生成量をより際出させている。この触媒系において、反応温度をさらに下げたら何が起るのであろうか。実験結果はサイズシフトは $n+m=11$, $n-m=1$ の(6,5)チューブで収斂し、結果として(6,5)チューブ単一カイラリティチューブの生成が実現した。何故、(6,5)チューブ生成がボトルネックになり、チューブ直径がこれ以上小さくならないのであろうか。5 員環と 6 員環で構成される、原理的に可能なキャップ構造は、さらに(5,4)キャップ、(4,3)キャップへと続くはずである。(6,5)チューブ生成がチューブ生成におけるボトルネックになる理由は、(6,5)キャップ構造が許される最小の near armchair 構造の IPR キャップであることを思い出せば容易に理解できる。

本研究の成果をまとめると次の 2 点となる。

- ①カーボンナノチューブ成長の反応障壁は各カイラリティごとに異なり、チューブ径の小さなチューブほどその反応障壁の値は低い
- ② 反応障壁の差を利用することにより単一カイラリティチューブの作成が可能になる。本研究では(6,5)ナノチューブの単一カイラリティ分布に成功した

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Sato, Y., Kodama, T., Shiromaru, H., Sanderson, J.H., Fujino, T., Wada, Y., Wakabayashi, T., Achiba, Y., Synthesis of polyene molecules from hexane by irradiation of intense femtosecond laser pulse, Carbon, 査読有, 48, 2010, pp.1673-1677.
- ② Suzuki, S., Mizusawa, T., Okazaki, T., Achiba, Y., Mono-dispersed single-walled carbon nanotubes made by using arc-burning method in

nitrogen atmosphere, Eur. Phys. J.,
査読有, D52, 2009, pp.83-85.

- ③ Mori, T., Sato, S., Omura, K., Yajima, S., Tsuruoka, Y., Uchida, K., Achiba, Y., Yajima, H., Ishibashi, K., High temperature operation of single-electron transistors based on single-walled carbon nanotubes, Sensors and Materials, 査読有, 21, (2009), pp.385-390.
- ④ Wakabayashi, T., Murakami, T., Nagayama, H., Nishide, D., Kataura, H., Achiba, Y., Tabata, H., Hayashi, H., Shinohara, H., Raman spectral features of longer polyynes $HC_{2n}H(n=4-8)$, Eur. Phys. J., 査読有, D52, (2009), pp. 79-82.

[学会発表] (計 4 件)

- ① Achiba, Y., Chirality control of single-wall carbon nanotubes by binary metal catalyst system, 2011-CNT20, Dec. 13th, 2011, Tokyo Japan.
- ② Achiba, Y., The role of fullerene bowl-like structure on the chirality selective production of carbon nanotubes, Fullerene Silver Anniversary Symposium, Oct. 8th 2010, Crete, Greece.
- ③ Achiba, Y., Production of SWNT with a single chirality, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 12th, Honolulu, USA, 2010.
- ④ Achiba, Y., Role of fullerene cap structures on the growth of single-wall carbon nanotubes, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 13th, Honolulu, USA (2010).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿知波 洋次 (ACHIBA YOHJI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20002173

(2) 研究分担者

城丸 春夫 (SHIROMARU HARUO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70196632

松本 淳 (MATSUMOTO JUN)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：10443029

児玉 健 (KODAMA TAKESHI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：20285092